



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 특허출원 2000년 제 76694 호  
Application Number PATENT-2000-0076694

출원 년 월 일 : 2000년 12월 14일  
Date of Application DEC 14, 2000

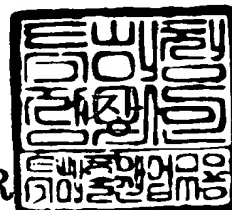
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사  
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2001      년      08      월      16      일

특      허      청

COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2000. 12. 14
【발명의 명칭】	리튬-황 전지용 양극 활물질 조성물 및 이를 사용 하여 제조된 리튬-황 전지
【발명의 영문명칭】	POSITIVE ACTIVE MATERIAL COMPOSITION FOR LITHIUM-SULFUR BATTERY AND LITHIUM-SULFUR BATTERY MANUFACTURED USING SAME
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	김은진
【대리인코드】	9-1998-000134-0
【포괄위임등록번호】	2000-041944-2
【대리인】	
【성명】	김원호
【대리인코드】	9-1998-000023-8
【포괄위임등록번호】	1999-065833-7
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이제완
【성명의 영문표기】	LEE, Jea Woan
【주민등록번호】	700920-1357214
【우편번호】	330-050
【주소】	충청남도 천안시 영성동 47-24
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	황덕철
【성명의 영문표기】	HWANG, Duck Chul
【주민등록번호】	701104-1173110

【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 508번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최윤석
【성명의 영문표기】	CHOI, Yun Suk
【주민등록번호】	630314-1036419
【우편번호】	330-758
【주소】	충청남도 천안시 쌍용동 일성아파트 507동 401호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최수석
【성명의 영문표기】	CHOI, Su Suk
【주민등록번호】	681010-1804827
【우편번호】	330-220
【주소】	충청남도 천안시 백석동 현대아파트 105동 1002호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정용주
【성명의 영문표기】	JUNG, Yong Ju
【주민등록번호】	680501-1657714
【우편번호】	305-503
【주소】	대전광역시 유성구 송강동 송강마을아파트 202동 602호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김주석
【성명의 영문표기】	KIM, Joo Soak
【주민등록번호】	720625-1343827
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 508번지
【국적】	KR

**【발명자】****【성명의 국문표기】**

박진

**【성명의 영문표기】**

PARK,Zin

**【주민등록번호】**

661118-1408717

**【우편번호】**

330-300

**【주소】**

충청남도 천안시 성성동 508번지

**【국적】**

KR

**【심사청구】**

청구

**【취지】**

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인  
 김은진 (인) 대리인  
 김원호 (인)

**【수수료】****【기본출원료】**

20 면 29,000 원

**【가산출원료】**

6 면 6,000 원

**【우선권주장료】**

0 건 0 원

**【심사청구료】**

11 항 461,000 원

**【합계】**

496,000 원

**【첨부서류】**

1. 요약서·명세서(도면)\_1통

**【요약서】****【요약】**

본 발명은 리튬-황 전지용 양극 활물질 조성물 및 이를 사용하여 제조된 리튬-황 전지로서, 상기 양극 활물질 조성물은 황 화합물을 포함하는 양극 활물질, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐 아세테이트 및 폴리비닐 피롤리돈으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 폴리머를 포함하는 바인더, 도전재 및 디메틸포름아미드, 이소프로필알콜 및 아세토니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 것인 유기 용매를 포함한다.

상기 활물질 조성물을 이용하여 제조된 리튬-황 전지는 초기 방전 용량뿐만 아니라 사이클 수명 특성이 기존의 리튬-황 전지에 비하여 크게 향상되었음을 알 수 있다.

**【대표도】**

도 1

**【색인어】**

폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 바인더, 리튬황전지, 양극, 디메틸포름아미드

**【명세서】****【발명의 명칭】**

리튬-황 전지용 양극 활물질 조성물 및 이를 사용하여 제조된 리튬-황 전지  
{POSITIVE ACTIVE MATERIAL COMPOSITION FOR LITHIUM-SULFUR BATTERY AND  
LITHIUM-SULFUR BATTERY MANUFACTURED USING SAME}

**【도면의 간단한 설명】**

도 1은 본 발명의 실시예 1 내지 5의 리튬-황 전지의 사이클 수명을 나타낸 그래프.

도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 실시예 6 내지 8의 리튬-황 전지의 사이클 수명을 나타낸 그래프.

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<3> [산업상 이용 분야]

<4> 본 발명은 리튬-황 전지용 양극 활물질 조성물 및 이를 사용하여 제조된 리튬-황 전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 양극 활물질 결합력이 우수하여, 사이클 수명 특성이 우수한 리튬-황 전지용 양극 활물질 조성물 및 이를 사용하여 제조된 리튬-황 전지에 관한 것이다.

<5> [종래 기술]

- <6> 휴대용 전자기기의 급속한 발전에 따라 이차 전지의 수요가 증가되고 있다. 특히, 휴대용 전자기기의 작고, 가볍고, 얇고, 작아지는 추세에 부응할 수 있는 고 에너지 밀도의 전지의 등장이 지속적으로 요구되고 있으며, 또한, 값싸고 안전하며 환경친화적인 면을 만족시켜야 하는 전지가 요구되고 있다.
- <7> 리튬-황 전지는 사용되는 활물질 자체가 값싸고 환경친화적인 물질이며, 에너지 밀도 측면에서 리튬의 에너지 밀도는 3830 mAh/g이고, 황의 에너지 밀도는 1675 mAh/g으로 에너지 밀도가 높을 것으로 예상됨에 따라 상기 조건을 만족시키는 가장 유망한 전지로 부각되고 있다.
- <8> 이러한 리튬-황 전지는 황-황 결합(Sulfur-Sulfur combination)을 가지는 황 계열 화합물을 양극 활물질로 사용하고, 리튬과 같은 알칼리 금속 또는 리튬 이온 등과 같은 금속 이온의 삽입 및 탈삽입이 일어나는 탄소계 물질을 음극 활물질로 사용하는 이차 전지로서, 환원 반응시(방전시) S-S 결합이 끊어지면서 S의 산화수가 감소하고, 산화 반응시(충전시) S의 산화수가 증가하면서 S-S 결합이 다시 형성되는 산화-환원 반응을 이용하여 전기적 에너지를 저장 및 생성한다.
- <9> 상기 리튬-황 전지에서 양극은 양극 활물질, 바인더, 도전재 및 유기 용매를 혼합하여 양극 활물질 슬러리 조성물을 제조하고, 이 슬러리 조성물을 전류 집전체에 코팅하여 제조된다. 상기 바인더는 활물질이나 도전재가 상기 전류 집전체로부터 떨어지지 않도록 하는 역할을 한다. 리튬-황 전지에서 사용되는 바인더로는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 폴리에틸

렌 옥사이드 등을 들 수 있다. 그러나 이러한 바인더를 사용하여도 리튬-황 전지에서 양극 활물질이 상기 전류 집전체로부터 떨어지기 쉬운 문제점이 있었다.

<10> 따라서 양극 활물질의 탈락을 방지하기 위하여, 미국 특허 제 5,919,587 호(Moltech사)에는 -S-S-S- 잔기를 포함하는 전기활성 황-함유 물질 (electroactive sulfur-containing material)과 이를 감싸는 전기활성 전이 금속 칼코게나이드(electroactive transition metal chalcogenide)로 이루어진 양극 활물질이 기술되어 있다. 상기 미국 특허에서 사용한 방법은 전기활성 전이 금속 칼코게나이드 용액에 전기활성 황-함유 물질을 넣은 후 도전재를 넣어 양극 활물질 슬러리 조성물을 만들고, 이 양극 활물질 슬러리 조성물을 전류 집전체에 코팅하는 방법이다. 상기 미국 특허에서는, 사용한 전기활성 전이 금속 칼코게나이드가 전기활성 황-함유 음극 물질을 효과적으로 감싸고, 붙잡아주는 것이다. 이 방법은 전이 금속 칼코게나이드가 양극 활물질을 화학적인 정전기적 인력으로 붙잡아 전류 집전체로부터의 탈락을 방지하는 방법이나, 그 효과가 크지 않다.

<11> 미국 특허 제 5,961,672 호(Moltech 사)에는 리튬 금속 음극에 폴리머 필름을 입혀 수명과 안전성을 향상시킨 특허이다. 여기서 사용한 양극 바인더로는 TEFLON™(PTFE-K30, 듀폰)을 사용했으나 이 바인더로 인한 성능 개선에 대한 언급은 전혀 없는 실정이다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<12> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 양극 활물질을 전류 집전체에 견고하게 부착시킬 수 있는 리튬-황 전지용 양극 활물질 조성물을 제공하는 것이다.



<13> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 양극 활물질을 전류 집전체에 견고하게 부착시킬 수 있으며, 우수한 이온 전도성을 나타내어 전지의 수명을 증가시킬 수 있는 리튬-황 전지용 양극 활물질 조성물을 제공하는 것이다.

<14> 본 발명의 다른 목적은 상기 양극 활물질 조성물을 이용하여 제조된 리튬-황 전지를 제공하는 것이다.

#### 【발명의 구성 및 작용】

<15> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 황 화합물을 포함하는 양극 활물질; 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐 아세테이트 및 폴리비닐 피롤리돈으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 폴리머를 포함하는 바인더; 도전재; 및 디메틸포름아미드, 이소프로필알콜 및 아세토니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 것인 유기 용매를 포함하는 리튬-황 전지용 양극 활물질 조성물을 제공한다. 상기 바인더는 폴리에틸렌 옥사이드 및 폴리프로필렌 옥사이드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 이온 전도성 폴리머를 더욱 포함하며, 1,3-디옥솔란 및 아세토니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 용매를 더욱 포함할 수 도 있다.

<16> 본 발명은 또한 황 화합물을 포함하는 양극 활물질, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐 아세테이트 및 폴리비닐 피롤리돈으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 폴리머를 포함하는 바인더 및 도전재를 포함하는 양극; 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 또는 디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬과 가역적으로 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 및 리튬 합금으로 이루어진 군

에서 선택되는 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 리튬염과 유기 용매를 포함하는 전해질을 포함하는 리튬-황 전지를 제공한다.

<17> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

<18> 본 발명은 리튬-황 전지의 양극 극판을 제조하기 위한, 양극 활물질 조성물에서 사용되는 바인더에 관한 것이다.

<19> 상기 양극 활물질 조성물은, 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 용매로 구성되며, 이 조성물을 집전체에 코팅하고 건조하여 양극 극판을 제조한다. 이때 중요한 것은 바인더와 용매의 선정이다. 바인더는 먼저 용매에 잘 녹아야 하며, 황과 도전재와의 도전 네트워크를 잘 구성해주어야 하며, 또한 전해액의 함침성도 적당히 가져야 한다. 용매는 바인더를 잘 녹일 수 있어야 하며 건조가 쉬어야 한다. 또한 용매는 황을 녹여서는 안된다. 용매가 황을 녹일 경우에는 슬러리의 황이 비중이 높아( $D=2.07$ ) 황이 슬러리에서 가라앉게 되어 코팅시 집전체에 황이 몰려 도전 네트워크에 문제가 생겨 전지의 작동이 잘 안되는 경향이 있다.

<20> 본 발명에서는 이러한 조건을 만족시키기 위한 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐 아세테이트 또는 폴리비닐 피롤리돈을 하나 이상 사용하고, 유기 용매로 디메틸포름아미드, 이소프로필알콜 또는 아세토니트릴을 포함하는 유기 용매를 사용하였다.

<21> 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드는 활물질이나 도전재를 전류 집전체에서 떨어지지 않도록 접착력이 우수하고, 충방전이 계속 진행되어도 전기화학적으로 반응을 하지 않으며, 혼합시 분산도에서 장점이 있는 바인더이다. 또한, 상기

폴리비닐리덴 플루오라이드는 일반적으로 폴리머를 잘 용해시키는 물성을 갖는 리튬-황 전지에서 사용되는 전해질의 유기 용매에 용해되지 않는 바인더이다. 또한, 상기 폴리비닐 아세테이트는 전해액에 대한 함침성이 우수하고, 폴리비닐 피롤리돈은 전해액의 용매 중 일부에만 용해되는 적당한 함침성을 갖는 바인더이다.

<22> 이와 같이, 상기 세 가지 바인더는 리튬-황 전지에서 바인더에 요구되는 물성을 모두 갖고 있으며, 특히 폴리비닐리덴 플루오라이드는 종래에도 리튬-황 전지에서 바인더로 시도되었다. 그러나 폴리비닐리덴 플루오라이드를 실제로 리튬-황 전지에 사용한 결과 전지 특성이 매우 열화되어 실제로 사용하기는 어려웠다. 그 이유는 전지에서 양극을 제조하기 위해서는 우선 양극 활물질, 도전재와 바인더를 유기 용매에서 혼합한 슬러리 형태의 양극 활물질 조성물을 제조해야 한다. 이때 사용되는 유기 용매는 바인더는 용해시키고, 양극 활물질과 도전재는 용해시키지 않고 분산 상태로 유지시킬 수 있는 것이 가장 바람직하다. 이러한 물성을 고려할 때 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더에 가장 적합한 유기 용매는 N-메틸피롤리돈이다. 그러나 N-메틸피롤리돈을 사용하여 리튬-황 전지를 제조하는 경우에는, N-메틸피롤리돈이 양극 활물질인 황 화합물을 잘 용해시킬 뿐만 아니라, 충방전 사이클이 진행되지 않는 문제점이 있었다. 이러한 문제점으로 인하여, 그동안 전지에 적합한 특성을 많이 갖고 있는 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더를 리튬-황 전지에서는 사용할 수 없었던 것이다.

<23> 본 발명자들은 이러한 문제를 해결하고자 계속 연구를 진행하던 중, 유기 용매로 디메틸포름아미드, 이소프로필알콜 또는 아세토니트릴을 사용할 경우, N-

메틸피롤리돈을 사용할 경우 발생하는 문제점이 없이 폴리비닐리덴 플루오라이드를, 게다가 폴리비닐 아세테이트와 폴리비닐 피롤리돈도 바인더로 리튬-황 전지에 사용할 수 있음을 알게되어 본 발명을 완성하였다.

<24> 본 발명에서, 바인더로 더욱 바람직하게는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐 아세테이트 또는 폴리비닐 피롤리돈을 둘 이상 사용한다. 이는 바인더를 하나만 사용할 경우보다 접착력 및 전해액 함침성이 더 우수해지므로 바람직하다.

<25> 또한, 바인더의 이온 전도성을 증가시켜 사이클 수명 특성을 더욱 증가시키기 위하여, 폴리에틸렌 옥사이드 또는 폴리프로필렌 옥사이드의 이온 전도성 폴리머를 더욱 사용할 수 도 있다. 이때에는 기본 바인더로 사용되는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐 아세테이트 및 폴리비닐 피롤리돈(이하 '기본 바인더'라 한다)을 용해시킬 수 있는 디메틸포름아미드, 이소프로필알콜 또는 아세토니트릴 이외에, 상기 이온 전도성 폴리머를 용해시킬 수 있는 1,3-디옥솔란 또는 아세토니트릴의 용매를 더욱 사용하여야 한다. 바람직하게는, 유기 용매로 디메틸포름아미드와 1,3-디옥솔란을 사용한다.

<26> 본 발명에서 사용되는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리에틸렌 옥사이드 또는 폴리프로필렌 옥사이드는 분자량이 10,000 내지 5,000,000인 것을 사용한다.

<27> 본 발명의 양극 활물질 조성물은 기본 바인더를 5 내지 30 중량% 포함하며, 이온 전도성 폴리머 바인더를 더욱 사용할 경우에는, 기본 바인더 5 내지 30 중량%와 이온 전도성 폴리머 바인더 2 내지 20 중량%를 포함한다. 상기 기본 바인

더 및 이온 전도성 폴리머 바인더의 함량이 상술한 범위보다 작을 경우에는 바인더 사용에 따른 효과가 적으며, 상술한 범위를 초과하는 경우에는 상대적으로 양극 활물질 양이 적어져 용량이 감소되므로 바람직하지 않다. 아울러, 기본 바인더를 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐 아세테이트 또는 폴리비닐 피롤리돈 중 두 종류 이상을 사용할 경우, 이들의 혼합 비율은 원하는 물성에 따라 적절히 조절하면 되며, 특별히 제한할 필요는 없다.

<28> 본 발명의 양극 활물질 조성물에서 양극 활물질로는 황(elemental sulfur,  $S_8$ ) 고체  $Li_2S_n$  ( $n \geq 1$ ),  $Li_2S_n$  ( $n \geq 1$ )가 용해된 캐솔라이트, 유기황 화합물 및 탄소-황 폴리머  $[(C_2S_x)_n]$ ,  $x = 2.5$  내지 50,  $n \geq 2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 황 화합물을 사용할 수 있다.

<29> 또한, 본 발명의 양극 활물질 조성물은 상기 양극 활물질과 함께 전자가 양극활물질 내에서 원활하게 이동하도록 하기 위한 전기 전도성 도전재를 포함하며, 상기 도전재로는 특히 한정하지 않으나, 카본(상품명: 슈퍼 P), 카본 블랙과 같은 전도성 물질 또는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리피롤과 같은 전도성 고분자를 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

<30> 본 발명의 양극을 제조하기 위해서는 먼저, 유기 용매에 기본 바인더를 용해하여 바인더 용액을 제조한다. 이온 전도성 폴리머 바인더를 더욱 사용할 경우에는 기본 바인더와 이온 전도성 폴리머 바인더를 N,N-디메틸포름아미드, 아세토니트릴 또는 이소프로필 알콜과 1,3-디옥솔란 또는 아세토니트릴의 혼합 용매에 첨가하고 혼합하여 바인더 용액을 제조한다.

<31> 여기에 전기적 전도성을 확보하기 위한 도전재를 첨가하고 분산시킨 후, 이 생성물에 양극 활물질을 첨가하여 양극 활물질 조성물, 예를 들어 슬러리 형태의 조성물을 제조한다. 이 양극 활물질 조성물을 전류 집전체에 도포하여 양극을 제조한다. 이 전류 집전체로는 특히 제한하지 않으나 스테인레스 스틸, 알루미늄, 구리, 티타늄 등의 도전성 물질을 사용하는 것이 바람직하며, 카본-코팅된 알루미늄 집전체를 사용하면 더욱 바람직하다. 탄소가 코팅된 Al 기판을 사용하는 것이 탄소가 코팅되지 않은 것에 비해 활물질에 대한 접착력이 우수하고, 접촉 저항이 낮으며, 알루미늄의 폴리설파이드에 의한 부식을 방지할 수 있는 장점이 있다.

<32> 상기 양극과 함께 사용되는 음극으로는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속과 가역적으로 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 또는 리튬 합금을 포함하는 음극 활물질로 제조된 것을 사용한다. 리튬 합금으로는 리튬/알루미늄 합금, 리튬/주석 합금을 사용할 수 있다. 또한, 리튬-황 전지를 충방전하는 과정에서, 양극 활물질로 사용되는 황이 비활성 물질로 변화되어, 리튬 음극 표면에 부착될 수 있다. 이와 같이 비활성 황(inactive sulfur)은 황이 여러 가지 전기화학적 또는 화학적 반응을 거쳐 양극의 전기화학 반응에 더이상 참여할 수 없는 상태의 황을 말하며, 리튬 음극 표면에 형성된 비활성 황은 리튬 음극의 보호막(protective layer)으로서 역할을 하는 장점도 있다. 따라서, 리튬 금속과 이 리튬 금속 위에 형성된 비활성 황, 예를 들어 리튬 설파이드를 음극으로 사용할 수 도 있다.

<33>      상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 또한, 상기 리튬 금속과 가역적으로 화합물을 형성할 수 있는 물질의 대표적인 예로는 티타늄 나이트레이트를 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

<34>      본 발명의 양극과 함께 사용되는 전해질은 지지 전해염으로 리튬염을 포함하고, 비수성 유기 용매를 포함한다. 리튬-황 전지에서 사용되는 전해질의 유기 용매는 적절히 황 원소( $S_8$ ), 리튬 설파이드( $Li_2S$ ), 리튬 폴리설파이드( $Li_2S_n$ ,  $n = 2, 4, 6, 8, \dots$ )를 잘 용해시키는 것을 사용한다. 상기 유기 용매로는 벤젠, 플루오로벤젠, 톨루엔, 트리플루오로톨루엔, 자일렌, 사이클로헥산, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸 테트라하이드로퓨란, 사이클로헥사논, 에탄올, 이소프로필알콜, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 디메톡시 에탄, 1,3-디옥솔란, 디글라임, 테트라글라임, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트,  $\gamma$ -부티로락톤 및 설포란으로 이루어진 군에서 선택되는 용매를 하나 이상 사용한다.

<35>      상기 리튬염으로는 리튬 헥사플루오로포스페이트( $LiPF_6$ ), 리튬 테트라플루오로보레이트( $LiBF_4$ ), 리튬 헥사플루오로아제네이트( $LiAsF_6$ ), 리튬 퍼클로레이트( $LiClO_4$ ) 및 리튬 트리플루오로메탄설포네이트( $CF_3SO_3Li$ )로 이루어진 군에서 선

택되는 화합물 하나 이상을 사용한다. 상기 전해질은 리튬염을 0.5 내지 2.0M의 농도로 포함한다.

<36>      상기 전해질은 액상 전해질로 사용할 수 도 있고, 고체 상태의 전해질 세퍼레이터 형태로도 사용할 수 있다. 액상 전해질로 사용할 경우에는 전극을 물리적으로 분리하는 기능을 갖는 물리적인 분리막으로서 다공성 유리, 플라스틱, 세라믹 또는 고분자 등으로 이루어진 세퍼레이터를 더욱 포함한다.

<37>      상기 전해질 세퍼레이터는 전극을 물리적으로 분리하는 기능과 금속 이온을 이동시키기 위한 이동 매질의 기능을 하는 것으로서, 전기 화학적으로 안정한 전기 및 이온 도전성 물질이 모두 사용될 수 있다. 이와 같은 전기 및 이온 전도성 물질로는 유리 전해질(glass electrolyte), 고분자 전해질 또는 세라믹 전해질 등이 사용될 수 있다. 특히 바람직한 고체 전해질로는 폴리에테르, 폴리이민, 폴리티오에테르 등과 같은 고분자 전해질에 상기 지지 전해염을 혼합하여 사용한다. 상기 고체 상태의 전해질 세퍼레이터는 약 20 중량% 미만의 비수성 유기 용매를 포함할 수 도 있으며, 이 경우에는 유기 용매의 유동성을 줄이기 위하여 적절한 겔 형성 화합물(gelling agent)을 더욱 포함할 수 도 있다.

<38>      이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<39>      (실시예 1)



- <40> 디메틸포름아미드(DMF) 양극 활물질 슬러리 유기 용매에 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 바인더를 용해하여 바인더 용액을 제조하였다. 이 바인더 용액에 카본 분말(슈퍼 P) 도전재를 첨가하여 분산시킨 후, 양극 활물질 분말인 평균 입도  $20\mu\text{m}$  정도로 분쇄된 황( $\text{S}_8$ ) 분말을 추가하여 볼밀로 하루 이상 교반하여 양극 활물질 슬러리 조성물을 제조하였다. 이때, 양극 활물질( $\text{S}_8$ ) : 바인더 : 도전재의 혼합 비율은 60 : 20 : 20 중량%로 하였다.
- <41> 제조된 양극 활물질 슬러리 조성물을 탄소 코팅된 Al 전류 집전체에 코팅한 후,  $80^\circ\text{C}$  건조로에서 1시간 건조하였다. 건조된 극판을 롤프레스를 이용하여 극판 두께가  $50\mu\text{m}$ 이 되도록 하여 양극을 제조하였다.
- <42> 음극은 산화되지 않은 리튬 금속 호일(두께  $50\mu\text{m}$ )을 사용하였다.
- <43> 제조된 양극을 진공 오븐( $60^\circ\text{C}$ )에서 1시간 이상 방치한 후 수분과 산소가 제어되는 글로브 박스로 옮기고, 글로브 박스 내에서, 상기 양극과 음극을 이용하여 통상의 방법으로 코인셀을 제조하였다. 이때, 전해액으로는 1M  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 가 용해된 1,3-디옥솔란, 디글라임, 설포란 및 디메톡시에탄 혼합물(50 : 20 : 10 : 20 부피비)을 사용하였다.
- <44> (비교예 1)
- <45> N-메틸피롤리돈(NMP) 양극 활물질 슬러리 유기 용매에 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 바인더를 녹여 바인더 용액을 제조하였다. 상기 바인더 용액에 카본 분말(슈퍼 P) 도전재를 첨가하여 분산시킨 후, 양극 활물질인 평균 입도  $20\mu\text{m}$  정도로 분쇄된 황( $\text{S}_8$ ) 분말을 추가하여 볼밀로 하루이상 교반하여 양극 활물질

슬러리 조성물을 제조하였다. 이때, 양극 활물질( $S_8$ ) : 바인더 : 도전재의 혼합 비율은 60 : 20 : 20 중량%로 하였다.

<46> 제조된 양극 활물질 슬러리 조성물을 카본 코팅된 Al 전류 집전체에 코팅한 후  $80^{\circ}\text{C}$  건조로에서 12시간 이상 건조하였다. 건조된 극판을 롤프레스를 이용하여 극판 두께가  $50\mu\text{m}$ 이 되도록 하여 양극을 제조하였다.

<47> 음극은 산화되지 않은 리튬 금속 호일(두께  $50\mu\text{m}$ )을 사용하였다.

<48> 제조된 양극을 진공 오븐( $60^{\circ}\text{C}$ )에서 1시간 이상 방치한 후 수분과 산소가 제어되는 글로브 박스로 옮기고, 글로브 박스 내에서, 상기 양극과 음극을 이용하여 통상의 방법으로 코인 셀을 제조하였다. 이때, 전해액으로는  $1\text{M LiSO}_3\text{CF}_3$ 가 용해된 1,3-디옥솔란, 디글라임, 설포란 및 디메톡시에탄의 혼합물(50 : 20 : 10 : 20 부피비)을 사용하였다.

<49> 상기 실시예 1 및 비교예 1의 리튬-황 전지를 상온에서 24시간 에이징한 후 컷-오프 충전 계산 용량의 110%, 방전 1.8V 조건으로 0.1C 1회 충방전, 0.2C 3회 충방전, 0.5C 5회 충방전, 1.0C 100회 충방전을 실시하였다. 100회 충방전 사이클 수명 특성과 초기 방전 용량을 하기 표 1에 나타내었다.

<50> 【표 1】

비교	유기 용매/바인더	수명 특성(100회)[mAh/g]	초기 방전 용량[mAh/g]
실시예 1	DMF/PVdF 사용	60	550
비교예 1	NMP/PVdF 사용 전지	-	10

<51> 상기 표 1에 나타낸 것과 같이, 실시예 1의 리튬-황 전지가 비교예 1의 전지에 비해 초기 방전 용량이 월등히 높은 것을 알 수 있다. 또한, 비교예 1의

전지는 100회 충방전 후에는 용량이 측정되지 않는 것으로 보아 사용이 불가능하나, 실시예 1의 전지는 사용 가능한 전지임을 알 수 있다.

<52> (실시예 2)

<53> 바인더로 폴리비닐 피롤리돈(PVP)을 사용하고 양극 활물질 슬러리 유기 용매로 이소프로필알콜(IPA)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<54> (실시예 3)

<55> 바인더로 폴리비닐 아세테이트(PVAc)를 사용하고 양극 활물질 슬러리 유기 용매로 아세토니트릴(Acetonitrile)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<56> (실시예 4)

<57> 폴리비닐리덴 플루오라이드와 폴리비닐 아세테이트를 N,N-디메틸포름아미드 양극 활물질 슬러리 유기 용매에 녹여 바인더 용액을 제조하였다. 이때, 폴리비닐리덴 플루오라이드와 폴리비닐 아세테이트의 혼합 비율은 중량비로 1 : 1로 하였다. 제조된 바인더 용액을 황 원소 60 중량%, 슈퍼-P 20 중량%와, 슬러리가 완전히 섞일때까지 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이때, 상기 바인더의 양이 슬러리 전체 중량의 20 중량%가 되도록 하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 탄소-코팅된 Al 전류 집전체에 코팅하였다.

<58> 코팅된 양극판을 건조한 후, 이를 다시 12시간 이상 진공 하에서 건조하여 양극 극판을 제조하였다. 제조된 양극 극판과 진공 건조된 세퍼레이터를 글로브

박스로 옮겼다. 상기 양극 극판 위에 1M  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 를 염으로 사용하는 1,3-디옥솔란/디글라임/설포란/디메톡시 에탄(50/20/10/20 부피비) 전해액을 적당량 떨어뜨렸다. 이어서, 세퍼레이터를 그 위에 놓고, 전해액을 조금 더 더하였다. 그 위에 리튬 전극을 얹었다.

<59> (실시예 5)

<60> 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐 아세테이트 및 폴리비닐 피롤리돈의 혼합 바인더(1 : 1 : 1 중량비)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일하게 실시하였다.

<61> 바인더 종류에 따른 수명 특성과 초기 방전 용량의 변화를 알아보기 위하여, 상기 실시예 1-5의 방법으로 제조된 리튬-황 전지의 수명 특성과 초기 방전 용량을 측정하였다. 측정 조건은 상기 실시예 1-5의 전지를 상온에서 24시간 에이징한 후, 컷-오프 전압으로 전압 1.5~2.8V 조건으로 0.1C 1회 충방전, 0.2C 3회 충방전, 0.5C 5회 충방전, 1.0C 100회 충방전을 실시하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

<62> 【표 2】

	양극 바인더/용매	수명 특성(100회)/초기 %	초기 방전 용량[mAh/g]
실시예 1	PVdF/DMF	11	550
실시예 2	PVAc/ACN	44	571
실시예 3	PVP/IPA	52	600
실시예 4	PVdF/PVAc(1 : 1)/DMF	50	585
실시예 5	PVdF/PVAc/PVP(1 : 1 : 1)/DMF	58	594

<63> \* PVdF: 폴리비닐리덴 플루오라이드

<64> \* PVAc: 폴리비닐 아세테이트

<65> \* PVP: 폴리비닐 피롤리돈

<66> \* DMF: N,N-디메틸 포름아미드

<67> \* ACN: 아세토니트릴

<68> \* IPA: 이소프로필 알콜

<69>     상기 표 2에 나타낸 것과 같이, 실시예 4 및 5의 리튬-황 전지는 실시예 1보다 수명 특성이 월등히 우수하고, 초기 방전 용량은 우수하며, 실시예 2보다 수명 특성 및 초기 방전 용량이 우수함을 알 수 있다. 또한, 실시예 4 및 5의 전지는 실시예 3보다 수명 특성 및 초기 방전 용량이 동등하거나 우수하게 나타났음을 알 수 있다.

<70>     또한, 실시예 1과 실시예 2를 비교하면 방전 용량은 큰 차이가 없으나 바인더의 종류에 따라 수명이 크게 증가함을 볼 수 있다(11%→44%). 이는 폴리비닐 아세테이트의 전해액에 대한 함침성이 폴리비닐리덴 플루오라이드에 비해 우수하여 황의 산화/환원 반응이 원활하게 진행되어 수명이 증가되는 것으로 생각된다.

<71>     또한, 실시예 2와 실시예 3을 비교해보면 초기 용량면에서도 약 5% 이상(571→600)의 향상을 보이고 있고, 수명 특성 또한 44%에서 52%까지 좋아진 특성을 보인다. 이러한 결과도 또한 폴리비닐 피롤리돈이 전해액에 대한 함침성이 가장 우수함에 따른 것으로 보인다.

<72> 또한, 실시예 1 내지 5의 리튬-황 전지의 충방전 사이클에 따른 용량(사이클 수명 특성)을 도 1에 나타내었으며, 이 결과는 실시예 5의 사이클 수명 특성이 가장 우수하게 나타났으며, 실시예 1을 제외하고는, 실시예 2-5의 결과가 거의 비슷하게 나타났음을 알 수 있다. 이 결과는 실시예 1의 전지가 세 가지 기본 바인더 중에서 전해액에 대한 함침성이 가장 낮은 폴리비닐리덴 플루오라이드를 사용함에 따라 나타난 것으로 생각된다.

<73> (실시예 6)

<74> 폴리비닐리덴 플루오라이드와 폴리에틸렌 옥사이드를 N,N-디메틸포름아마이드와 1,3-디옥솔란 혼합 용매에 녹여 바인더 용액을 제조하였다. 이때, 폴리비닐리덴 플루오라이드와 폴리비닐 아세테이트의 혼합 비율은 중량비로 1 : 1로 하였다. 제조된 바인더 용액에 황 원소, 슈퍼-P를 첨가하고 완전히 섞일때까지 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이때, 상기 황 원소 : 슈퍼-P : 폴리비닐리덴 플루오라이드와 폴리에틸렌 옥사이드의 혼합 중량의 혼합 비율은 60 중량% : 20 중량% : 20 중량%로 하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 탄소-코팅된 Al 전류 집전체에 코팅하였다.

<75> 코팅된 양극판을 건조한 후, 이를 다시 12시간 이상 진공 하에서 건조하여 양극 극판을 제조하였다. 제조된 양극 극판과 진공 건조된 세퍼레이터를 글로브 박스로 옮겼다. 상기 양극 극판 위에 1M  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 를 염으로 사용하는 1,3-디옥솔란 디글라임/설포란/디메톡시 에탄(50/20/10/20 부피비) 전해액을 적당량 떨어뜨렸다. 이어서, 세퍼레이터를 그 위에 놓고, 전해액을 조금 더 더하였다. 그 위에 리튬 전극을 얹었다.

<76> (실시예 7)

<77> 바인더로 폴리비닐 아세테이트와 폴리에틸렌 옥사이드를 사용하고, 용매로 아세토니트릴 및 1,3-디옥솔란을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 동일하게 실시하였다.

<78> (실시예 8)

<79> 바인더로 폴리비닐 피롤리돈과 폴리에틸렌 옥사이드를 사용하고, 용매로 이소프로필 알콜과 1,3-디옥솔란을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 동일하게 실시하였다.

<80> 이온 전도성 폴리머 바인더를 더욱 사용한 전지의 전기화학적 특성을 알아보기 위하여, 상기 실시예 1 내지 3 및 실시예 6 내지 8의 방법으로 조립된 전지를 상온에서 24시간 에이징한 후, 컷-오프 전압으로 전압 1.5~2.8V 조건으로 0.1C 1회 충방전, 0.2C 3회 충방전, 0.5C 5회 충방전, 1.0C 100회 충방전을 실시하였다. 수명 특성 및 초기 방전 용량을 측정하여 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

<81> 【표 3】

	양극 바인더/용매	수명 특성(100회)/초기 %	초기 방전 용량[mAh/g]
실시예 1	PVdF/DMF	11	550
실시예 6	PVdF/PEO/DMF/DOX	20	576
실시예 2	PVAc/ACN	44	571
실시예 7	PVAc/PEO/ACN/DOX	54	590
실시예 3	PVP/IPA	52	600
실시예 8	PVP/PEO/IPA/DOX	60	650

<82> \* PVdF: 폴리비닐리덴 플루오라이드

<83> \* PVAc: 폴리비닐 아세테이트

<84> \* PVP: 폴리비닐 피롤리돈

<85> \* PEO: 폴리에틸렌 옥사이드

<86> \* DMF: N,N-디메틸 포름아미드

<87> \* ACN: 아세토니트릴

<88> \* IPA: 이소프로필 알콜

<89> \* DOX: 1,3-디옥솔란

<90> 상기 표 3에 나타낸 것과 같이, 실시예 1 내지 3 보다 양극 바인더로 폴리에틸렌 옥사이드를 각각 더욱 사용한 실시예 6 내지 8의 전지가 방전 용량이 약간 증가하였고(19-50mAh/g), 수명도 8-10% 증가하였음을 알 수 있다. 이는 이온 전도성 폴리머인 폴리에틸렌 옥사이드가 바인더의 역할을 하면서 동시에 양극판 내에서 리튬 이온의 이동을 활발하게 해주는 역할을 해주었기 때문으로 판단된다.

<91> 또한, 실시예 1 내지 3, 및 실시예 6 내지 8의 리튬-황 전지의 충방전 사이클에 따른 용량(사이클 수명 특성)을 도 2에 나타내었으며, 그 결과 실시예 6을 제외하고는 실시예 2-3 및 실시예 7-8의 결과가 거의 비슷하게 나타났음을 알 수 있다. 이 결과는 실시예 6에서 세 가지 기본 바인더 중에서 전해액에 대한 함침성이 가장 낮은 폴리비닐리덴 플루오라이드를 사용함에 따라 나온 것으로 생각된다.



**【발명의 효과】**

<92> 상술한 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 리튬-황 전지는 초기 방전 용량 뿐만 아니라 사이클 수명 특성이 기존의 리튬-황 전지에 비하여 크게 향상되었음을 알 수 있다.

**【특허청구범위】**

**【청구항 1】**

황 화합물을 포함하는 양극 활물질;

폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐 아세테이트 및 폴리비닐 피롤리돈으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 폴리머를 포함하는 바인더;

도전재; 및

디메틸포름아미드, 이소프로필알콜 및 아세토니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 것인 유기 용매

를 포함하는 리튬-황 전지용 양극 활물질 조성물.

**【청구항 2】**

제 1 항에 있어서, 상기 바인더는 폴리에틸렌 옥사이드 및 폴리프로필렌 옥사이드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 이온 전도성 폴리머를 더욱 포함하며,

1,3-디옥솔란 및 아세토니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 용매를 더욱 포함하는 것인 리튬-황 전지용 양극 활물질 조성물.

**【청구항 3】**

제 1 항에 있어서, 상기 바인더는 폴리비닐 피롤리돈이고, 상기 유기 용매는 이소프로필알콜인 것인 리튬-황 전지용 양극 활물질 조성물.

**【청구항 4】**

제 1 항에 있어서, 상기 양극 활물질은 황(elemental sulfur,  $S_8$ ), 고체  $Li_2S_n$  ( $n \geq 1$ ),  $Li_2S_n$  ( $n \geq 1$ )가 용해된 캐솔라이트, 유기황 화합물 및 탄소-황 폴리머 $[(C_2S_x)_n, x = 2.5 \text{ 내지 } 50, n \geq 2]$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 황 화합물을 포함하는 리튬-황 전지용 양극 활물질 조성물.

**【청구항 5】**

제 1 항에 있어서, 상기 양극 활물질 조성물은 상기 바인더를 5 내지 30 중량%의 양으로 포함하는 것인 리튬-황 전지용 양극 활물질 조성물.

**【청구항 6】**

황 화합물을 포함하는 양극 활물질, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐 아세테이트 및 폴리비닐 피롤리돈으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 폴리머를 포함하는 바인더 및 도전재를 포함하는 양극;

리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 또는 디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬과 가역적으로 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 및 리튬 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 음극 활물질을 포함하는 음극; 및

리튬염과 유기 용매를 포함하는 전해질

을 포함하는 리튬-황 전지.

**【청구항 7】**

제 6 항에 있어서, 상기 바인더는 폴리에틸렌 옥사이드 및 폴리프로필렌 옥사이드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 이온 전도성 폴리머를 더욱 포함하며,

1,3-디옥솔란 및 아세토니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 용매를 더욱 포함하는 것인 리튬-황 전지.

**【청구항 8】**

제 6 항에 있어서, 상기 양극 활물질은 황 원소, 고체  $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $n \geq 1$ ),  $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $n \geq 1$ )가 용해된 캐솔라이트, 유기황 화합물 및 탄소-황 폴리머  $[(\text{C}_2\text{S}_x)_n]$ ,  $x = 2.5$  내지 50,  $n \geq 2$ )로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 황 화합물을 포함하는 것은 리튬-황 전지.

**【청구항 9】**

제 6 항에 있어서, 상기 유기 용매는 벤젠, 플루오로벤젠, 톨루엔, 트리플루오로톨루엔, 자일렌, 사이클로헥산, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸 테트라하이드로퓨란, 사이클로헥사논, 에탄올, 이소프로필알콜, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 디메톡시 에탄, 1,3-디옥솔란, 디글라임, 테트라글라임, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트,  $\gamma$ -부티로락톤 및 설포란으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 용매인 리튬-황 전지.

**【청구항 10】**

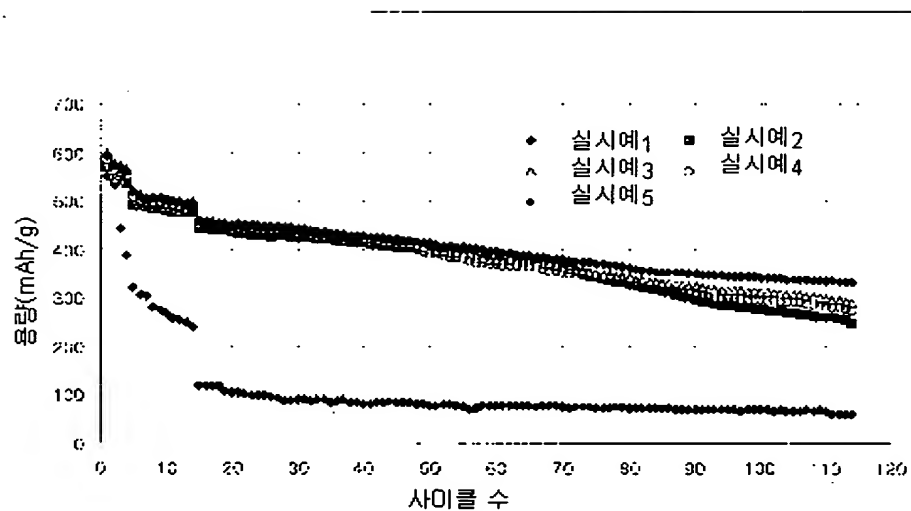
제 6 항에 있어서, 상기 리튬염은 리튬 헥사플루오로포스페이트( $\text{LiPF}_6$ ), 리튬 테트라플루오로보레이트( $\text{LiBF}_4$ ), 리튬 헥사플루오로아제네이트( $\text{LiAsF}_6$ ), 리튬 퍼클로레이트( $\text{LiClO}_4$ ) 및 리튬 트리플루오로메탄설포네이트( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ )로 이루어진 군에서 선택되는 화합물 하나 이상인 것인 리튬-황 전지.

**【청구항 11】**

제 6 항에 있어서, 상기 전해질은 리튬염을 0.5 내지 2.0M의 농도로 포함하는 것인 리튬-황 전지.

## 【도면】

【도 1】



【도 2】

